



Generate Collection

L43: Entry 2 of 43

File: JPAB

Apr 5, 1994

PUB-NO: JP406092648A  
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 06092648 A  
TITLE: PRODUCTION OF SYNTHETIC QUARTZ GLASS MEMBER

PUBN-DATE: April 5, 1994

## INVENTOR-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

TAKITA, MASATOSHI

SAWADA, KATSUYA

OTSUKA, HISATOSHI

## ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

COUNTRY

SHIN ETSU CHEM CO LTD

APPL-NO: JP04264350

APPL-DATE: September 7, 1992

US-CL-CURRENT: 65/483

INT-CL (IPC): C03B 8/04; C03B 20/00; H01L 21/22

## ABSTRACT:

PURPOSE: To provide a synthetic quartz glass member useful as a P-SiTFT substrate, a jig for a high-purity semiconductor, etc., having <math>\leq 50\text{ppm}</math> OH group content.

CONSTITUTION: In a method for producing a synthetic quartz glass member consisting of a primary heat-treatment process for fixing a porous silica preform containing no halide such as chlorine in a melting furnace and calcining the preform in an inert gas atmosphere or in vacuum at 1,150-1,350°C and a secondary heat-treatment process for successively raising the temperature and transparently vitrifying the preform at 1,400-1,600°C, the porous silica preform obtained by the first heat-treatment process has 0.90-1.30g/cm<sup>3</sup> bulk density.

COPYRIGHT: (C)1994, JPO&amp;Japio

(19)日本国特許庁(J P)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-92648

(43)公開日 平成6年(1994)4月5日

(51)Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 8/04				
20/00				
H 0 1 L 21/22		M 9278-4M		

審査請求 未請求 請求項の数3(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-264350

(22)出願日 平成4年(1992)9月7日

(71)出願人 000002060

信越化学工業株式会社

東京都千代田区大手町二丁目6番1号

(72)発明者 滝田 政俊

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(72)発明者 沢田 勝也

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所  
内

(74)代理人 弁理士 山本 亮一 (外1名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 合成石英ガラス部材の製造方法

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 本発明はOH基含有量が50ppm以下である、P-SiTFT基板、高純度半導体用治具などに有用とされる合成石英ガラス部材の製造方法の提供を目的とするものである。

【構成】 本発明の合成石英ガラス部材の製造方法は、塩素などのハロゲン化物を含まない多孔質シリカ母材を溶解炉内に固定し、不活性ガス中または真空中に1,150~1,350℃の温度で仮焼結する第1次熱処理工程、引続き昇温して1,400~1,600℃の温度で透明ガラス化する第2次熱処理工程からなる合成石英ガラス部材の製造方法において、第1次熱処理工程で得られる多孔質シリカ母材をかき密度が0.90~1.30g/cm<sup>3</sup>のものとすることを特徴とするものである。

1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】塩素などのハロゲン化物を含まない多孔質シリカ母材を溶解炉内に固定し、不活性ガス中または真空下に1,150～1,350℃の温度で仮焼結する第1次熱処理工程、引続き昇温して1,400～1,600℃の温度で透明ガラス化する第2次熱処理工程からなる合成石英ガラス部材の製造方法において、第1次熱処理工程で得られる多孔質シリカ母材をかき密度が0.90～1.30g/cm<sup>3</sup>のものとすることを特徴とする合成石英ガラス部材の製造方法。

【請求項2】第1次熱処理工程から第2次熱処理工程までの昇温速度を10℃/分以下とする請求項1に記載した合成石英部材の製造方法。

【請求項3】溶解炉内での合成シリカ母材の上下両端部の温度差Δtを第1次熱処理工程ではΔt≤50℃とし、第1熱処理温度から第2次熱処理温度までの昇温過程では50℃≤Δt≤100℃とする請求項1に記載した合成石英ガラス母材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は合成石英ガラス部材の製造方法、特にOH基含有量が50ppm以下であることから、P-Si TFT基板、高純度半導体用治具などに有用とされる高粘性合成石英ガラス部材の製造方法に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】合成石英ガラス部材の製造については、四塩化けい素などのガラス形成原料化合物を酸素素火炎中で火炎加水分解させてガラス微粒子を生成させ、これを回転している石英ガラスなどからなる耐熱性出発物質（担体）に付着、堆積させ、この担体を垂直軸方向または水平軸方向に連続的に移動させて多孔質ガラス母材を形成させて光ファイバー用素材とする方法がVAD法または水平CVD法として知られている。

【0003】そして、この多孔質ガラス母材はついで不活性ガス中または真空下での加熱により焼結し、透明ガラス化して合成石英部材とされるのであるが、この加熱処理については第1加熱処理工程において1,150～1,350℃の温度で加熱して多孔質ガラス母材を焼結し、第2次熱処理工程において1,400～1,600℃に加熱して透明ガラス化する方法が公知とされており、これについては第1次熱処理後に塩素ガスなどのハロゲンガス雰囲気下または不活性ガス中で脱水処理することも行なわれている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかし、この公知の方法では1)多孔質ガラス母材のかき密度が0.20～0.40g/cm<sup>3</sup>未満であるために、母材の強度が弱く、10kg以上になると堆積時あるいは取扱いに脱落し易い、母材を構成するシリカの粒子が小さく、比表面積の大きいもので

2

あるためにOH基が低減し難い、収縮率が大きいので大口径品を得るのに効率が悪いという不利があり、2)脱OH基処理するために塩素などのハロゲンガスによる処理が必要とされるためにコストアップとなるし、製品中にハロゲン化物が含有されるという難点があり、さらには3)透明ガラス化時に母材重量が15kg以上となると母材用の出発物質（担体）が伸び、変形をきたすために母材を安定な加熱条件に置くことが難しくなるという問題点がある。

## 10 【0005】

【課題を解決するための手段】本発明はこのような不利、問題点を解決した合成石英ガラス部材の製造方法に関するものであり、これは塩素などのハロゲン化物を含まない多孔質シリカ母材を溶解炉内に固定し、不活性ガス中または真空下に1,150～1,350℃の温度で仮焼結する第1次熱処理工程、引続き昇温して1,400～1,600℃の温度で透明ガラス化する第2次熱処理工程からなる合成石英ガラス部材の製造方法において、第1次熱処理工程で得られる多孔質シリカ母材をかき密度が0.90～1.30g/cm<sup>3</sup>のものとすることを特徴とするものである。

20

【0006】すなわち、本発明者らはOH基含有量が50ppm以下である合成石英ガラス部材の製造方法について種々検討した結果、塩素などのハロゲン化合物を含まない多孔質シリカ母材を溶解炉内に固定し、不活性ガス中または真空下に1,150℃～1,350℃の温度で仮焼結する第1次熱処理工程と、これを引続き昇温して1,400～1,600℃で透明ガラス化する第2次熱処理工程からなる合成石英ガラス部材の製造方法において、この第1次熱処理工程で得られる多孔質シリカ母材をかき密度が0.90～1.30g/cm<sup>3</sup>のものとすると、この第1次熱処理工程での脱水および焼結度が十分となるので第2次熱処理工程までの昇温過程での収縮が少ないものとなるし、この場合焼結が進みすぎて多孔質シリカ母材の一部閉口化でOH基が閉じ込められて脱OH基処理が十分に行なわれなくなるということもなくなるので、OH基量の少ないものを得ることができるということ、またさらには第1次熱処理工程から第2次熱処理工程までの昇温速度を10℃/分以上とするとこれが急速昇温となって多孔質ガラス母材に気泡、OH基が閉じ込められるということを見出し、これについては溶解炉内における多孔質シリカ母材の上下両端部での温度差についての研究を進めて本発明を完成させた。以下にこれをさらに詳述する。

30

40

50

## 【0007】

【作用】本発明は合成石英ガラス部材の製造方法に関するものであり、これは公知の方法で得られた多孔質シリカ母材を1,150～1,350℃の温度で仮焼結する第1次熱処理工程、1,400～1,600℃の温度で透明ガラス化する第2次熱処理工程からなる合成石英ガラス部材の製造方法において、第1熱処理工程で得られる多孔質ガラス母材をかき密度が0.90～1.30g/cm<sup>3</sup>のものとすることを特

3

微とするものであるが、これによればOH基が50ppmである合成石英ガラス部材を容易に得ることができるという有利性が与えられる。

【0008】本発明による合成石英ガラス部材の製造方法における多孔質ガラス母材の製造方法は公知の方法で行えばよいが、ここに使用するガラス形成原料は塩素などのハロゲン原子を含まない一般式  $R^1_nSi(OR^2)_{4-n}$  (ここに $R^1$ は水素原子またはメチル基、エチル基、 $R^2$ はメチル基、エチル基、 $n$ は0~4の整数)で示される、可燃性を有するメチルトリメトキシシラン  $[CH_3Si(OR^2)_3]$  などとすることがよい。

【0009】このメチルトリメトキシシランは酸水素火炎中での火炎加水分解によってシリカ微粒子を発生するが、これを回転している石英ガラスなどからなる耐熱性担体に付着、堆積させ、これをその垂直軸方向または水平軸方向に連続的に移動すればここに多孔質ガラス母材が製造されるのであるが、この場合メチルトリメトキシシランが可燃性であるために原料火炎が拡散し易く、母材の径方向での温度分布が均一となり、焼結度も上げ易くなる。この母材のかさ密度については0.30g/cm<sup>3</sup>未満では多孔質シリカ母材の強度が弱く、堆積中または取扱い中に脱落し易くなり、0.70g/cm<sup>3</sup>以上となると透明ガラス化するときの熱処理で細孔を完全に閉口化することができないので溶け残りが生じるし、完全透明化のための焼結、ガラス化に時間を要するようになるので、0.30~0.70g/cm<sup>3</sup>、好ましくは0.40~0.50g/cm<sup>3</sup>のものとすることがよい。

【0010】このようにして得られた多孔質ガラス母材はついで第1次熱処理工程、第2次熱処理工程で焼結、透明ガラス化されるのであるが、これは図1に示した方法で行なわれる。図1は多孔質ガラス母材を溶解炉中で焼結、透明ガラスする装置の縦断面図を示したものであるが、これは多孔質シリカ母材製造時に使用された耐熱性担体1に成形された多孔質シリカ母材2をカーボン製の炉心管3に固定し、これをカーボンヒーターなどからなる加熱器4で加熱するものである。

【0011】本発明における第1次熱処理は公知の方法にしたがってこの炉心管内の温度を1,150~1,350℃の所定温度に設置し、この温度で所定時間焼結するのであるが、この第1次熱処理工程での脱水および焼結度が、不十分であると得られる多孔質ガラス母材のかさ密度が0.90g/cm<sup>3</sup>未満となって、つぎの第2次熱処理工程での透明ガラス化温度までの昇温過程で急速に収縮が起って脱OH基処理が不十分となってOH値が高くなるし、この焼結度が進みすぎて多孔質ガラス母材のかさ密度が1.30g/cm<sup>3</sup>以上となると、この段階で多孔質シリカ母材の細孔が1部閉口化してOH基を閉じ込めてしまい、脱OH基処理が十分行なわれず、OH値の高いものとなるので、これは1,200~1,280℃で8時間程度のものでよく、これによれば多孔質ガラス母材のかさ密度を0.

4

90~1.30g/cm<sup>3</sup>とすることができる。

【0012】なお、この場合この多孔質ガラス母材の上部温度 $t_1$ とその下部温度 $t_2$ との温度差 $\Delta t$ が $\Delta t > 50^\circ\text{C}$ であるときには、多孔質シリカ母材の上下方向でのかさ密度に差が生じて均一な焼結体とならないために、後記する透明ガラス化温度まで昇温する過程で細孔の閉口化速度とシラノール基からの脱OHまたは脱H<sub>2</sub>O速度とのバランスが適正でなくなって閉口化が先に進み、OH値が高くなるので、この $\Delta t$ は50℃以下となるようにすることがよい。

【0013】この第1次熱処理工程でかさ密度が0.90~1.30g/cm<sup>3</sup>とされた多孔質シリカ母材はついで第2次熱処理工程で透明ガラス化されて合成石英ガラス部材とされるのであるが、この第2次熱処理工程は1,400~1,600℃の温度で行なわれる。

【0014】また、第1次熱処理後の多孔質シリカ母材をこの温度まで昇温させるときの昇温速度を10℃/分以上とすると、これが急速昇温となるために多孔質ガラス母材焼結体の外周部が先に透明ガラス化されて内部に気泡またはOH基が閉じ込められて完全な透明ガラス体が得られなくなるので、この昇温速度は10℃/分以下となるようにすることが必要とされる。

【0015】また、この昇温の場合における多孔質ガラス母材の上部温度 $t_1$ と下部温度 $t_2$ との温度差 $\Delta t$ はこれが50℃未満のときには細孔の閉口化過程で多孔質シリカ母材焼結体の外表面全体が透明ガラス化して内部に気泡あるいはOH基が残り、完全な透明化が得られなくなり、この $\Delta t$ が $\Delta t > 100^\circ\text{C}$ のときには多孔質シリカ焼結体の片端部への加熱が不十分となってこれが完全に溶解せず、溶け残る状態となるので、これは50℃ $\leq \Delta t \leq 100^\circ\text{C}$ となるようにすることがよい。

【0016】本発明による合成石英ガラス部材の製造方法は上記したようにガラス形成原料としてハロゲン原子を含まないアルコキシシランを使用して多孔質ガラス母材を作り、これを前記した第1次熱処理工程で焼結してかさ密度が0.90~1.30g/cm<sup>3</sup>のものとしたのち、前記した昇温速度で昇温した第2次熱処理工程で透明ガラス化するものであるが、これによれば、赤外分光光度計により2.7 $\mu\text{m}$ の吸収ピークから測定したOH基含有量が50ppm以下である合成石英ガラス部材を、多孔質シリカ母材から透明ガラス体への径方向の収縮率が小さいので大口径のものとして、さらには石英ガラス部材重量も20kg以上のものとして得ることができるという有利性が与えられる。

【0017】

【実施例】つぎに本発明の実施例、比較例をあげる。

実施例1~4、比較例1~2

ガラス形成原料としてメチルトリメトキシシラン  $[CH_3Si(OR^2)_3]$  を使用し、これを酸水素火炎中で火炎加水分解して合成シリカ微粒子を生成させ、この合成シリカ微

粒子を石英ガラス製の耐熱性坩堝に付着、堆積し、これを垂直軸方向に連続的に移動して直径 300mmφ×長さ800mmLで重さ22kgの多孔質ガラス母材を製作したが、この際酸素バランスおよび原料供給量を制御して後記する表1に示したようにかさ密度が0.30、0.45、0.70g/cm<sup>3</sup>である3種のもの6本を製作した。

【0018】について、この多孔質ガラス母材を表1に示したように第1次熱処理温度T<sub>1</sub>を1,200～1,280℃とし、多孔質ガラス母材の上部温度t<sub>1</sub>と下部温度t<sub>2</sub>との温度差Δt<sub>1</sub>を30℃として仮焼結したところ、かさ密\*10

\*度が表1に示したような多孔質ガラス母材が得られたので、このものを1,500℃まで3.0℃/分の昇温速度で昇温させ、このときの多孔質ガラス母材の上部温度t<sub>1</sub>と下部温度t<sub>2</sub>との温度差Δt<sub>2</sub>を80℃として1,500℃の第2次熱処理温度T<sub>2</sub>で熱処理を行ない透明ガラス化したところ、OH基含有量が表1で示す合成石英ガラス部材が得られた。

【0019】

【表1】

	No.	母材 かさ密度 ρ <sub>1</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	第1次熱処理			第1次熱 処理後の かさ密度 ρ <sub>2</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	昇温時の Δt <sub>2</sub>	第2次熱 処理温度	OH値	備考
			温度T <sub>1</sub>	時間	Δt <sub>1</sub>					
実 施 例	1	0.30	1,200℃	8	30	0.9	80℃	1,500℃	45	—
	2	0.45	1,230	8	30	0.9	80	1,500	38	—
	3	0.45	1,250	8	30	1.0	80	1,500	35	—
	4	0.70	1,280	8	30	1.2	80	1,500	33	—
比 較 例	1	0.70	1,280	12	30	1.5	80	1,500	—	一部溶け残り
	2	0.30	1,200	4	30	0.8	80	1,500	95	—

【0020】実施例5、比較例3～5

※得られた。

前記の実施例2においてΔt<sub>1</sub>を30℃または100℃、Δt<sub>2</sub>を20℃、80℃、150℃と変えたほかは実施例2と同じ条件で行なったところ、表2に示したとおりの結果が※

【0021】

【表2】

	No.	母材 かさ密度 ρ <sub>1</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	第1次熱処理			第1次熱 処理後の かさ密度 ρ <sub>2</sub> (g/cm <sup>3</sup> )	昇温時の Δt <sub>2</sub>	第2次熱 処理温度	OH値	備考
			温度T <sub>1</sub>	時間	Δt <sub>1</sub>					
実施例	5	0.45	1,230℃	8	30	0.9	80℃	1,500℃	38	—
比 較 例	3	0.45	1,230	8	100	0.9	80	1,500	120	—
	4	0.45	1,230	8	30	0.9	20	1,500	—	内部溶け残り
	5	0.45	1,230	8	30	0.9	150	1,500	—	上部溶け残り

【0022】実施例6、比較例6

40★ところ、表3に示したとおりの結果が得られた。

前記の実施例2において第1次熱処理温度から第2次熱処理温度としての1,500℃に昇温速度する速度を3.0℃/分または30℃/分と変えたほかは同じ条件で処理した★

【0023】

【表3】

7
8

	No.	母 材 かさ密度 $\rho_1$ (g/cm <sup>3</sup> )	第 1 次 熱 処 理			第 1 次 熱 処理後の かさ密度 $\rho_2$ (g/cm <sup>3</sup> )	昇温時		第 2 次 熱 処理温度 $T_2$	O H 値	備 考
			温度, $T_1$	時 間 $t_1$	$\Delta t_1$		速 度	$\Delta t_2$			
実施例	6	0.45	1,230	8	30	0.9	3.0	80	1,500	38	—
比較例	6	0.45	1,230	8	30	0.9	38.0	80	1,500	80	—

## 【0024】

【発明の効果】本発明は合成石英ガラス部材の製造方法に関するものであり、これは前記したように塩素などのハロゲン化物を含まない多孔質ガラス母材を 1,150~1,350℃で仮焼結する第1次熱処理工程、1,400~1,600℃で透明ガラス化する第2次熱処理工程からなる合成石英ガラス部材の製造方法において、第1次熱処理工程で得られる多孔質シリカ母材をかさ密度が0.90~1.30g/cm<sup>3</sup>ものとすることを特徴とするものであり、これによればOH基量が50ppm以下であることから高温耐熱性を有する合成石英ガラス部材を得ることができるほか、この場合には多孔質ガラス母材から透明ガラス体とするととき\*

10\*の径方向の収縮率が小さいので大口径の合成石英ガラス部材を得ることができるので、このものはP-SiTFT用ガラス基板、半導体用治具として有用とされるという有利性が与えられる。

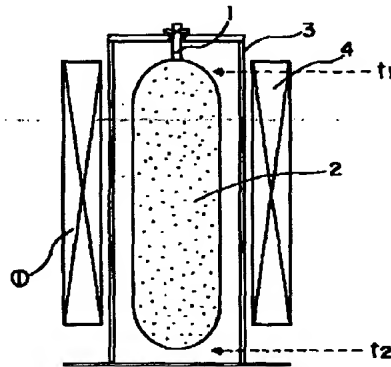
## 【図面の簡単な説明】

【図1】 多孔質ガラス母材を溶解炉中で焼結、透明ガラス化する装置の縦断面図を示したものである。

## 【符号の説明】

1…耐熱性坩堝、2…多孔質シリカ母材、3…炉心管、4…カーボンヒーター、 $t_1$ …多孔質シリカ部材上部温度、 $t_2$ …多孔質シリカ部材下部温度。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 大塚 久利

新潟県中頸城郡頸城村大字西福島28番地の

1 信越化学工業株式会社合成技術研究所

内